Beiträge zur Kenntnis des Solanins.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der hohen philosophischen Fakultät, Sektion II,
der Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität
zu München

vorgelegt am 10. November 1914

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

von

Hans Sieger
aus Bayreuth.

Druck von Robert Noske, Borna-Leipzig
Großbetrieb für Dissertationsdruck
1915.

Die nachstehende Arbeit wurde im Laboratorium für angewandte Chemie an der Kgl. Universität München, das unter der Leitung des Kaiserlichen Geheimen Regierungsrates Herrn Professor Dr. phil. et med. Theodor Paul steht, in der Zeit vom Wintersemester 1912/13 bis zum Wintersemester 1914/15 ausgeführt.

Die Anregung zu der Arbeit erhielt ich von Herrn Privatdozent Dr. phil. et ing. Alfred Heiduschka, der auch die Arbeit leitete und mir bei deren Ausführung stets in liebenswürdigster Weise mit seinem Rate zur Seite stand.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn

Professor Dr. phil. et med. Theodor Paul

und Herrn Privatdozent

Dr. phil. et ing. Alfred Heiduschka,

meinen herzlichsten Dank für das Interesse und Wohlwollen, welches sie jederzeit meinen Studien entgegenbrachten, auch an dieser Stelle auszusprechen.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Einleitung 1

Theoretischer Teil 3

Solanin enthaltende Drogen (Tabelle) 11

Experimenteller Teil.

Darstellung von reinem Solanin 17

Spezifische Drehung des Solanins 18

Wassergehalt des Solanins 18

Prozentische Zusammensetzung des Solanins 19

Das salzsaure Solanin 20

Spaltung des Solanins 22

Mittels verdünnter Schwefelsäure 22

Mittels verdünnter Salzsäure 24

Solanidin 25

Prozentische Zusammensetzung 25

Molekulargewicht 26

Quantitative Bestimmung der bei der Spaltung des Solanins entstehenden Zucker 26

Die Methode der Zuckerbestimmung 28

Die Bestimmung der Solaninzucker 32

Über das vermeintliche Diäthylsolanin 36

Das Verhalten des Solanins beim Acetylieren 37

Die Einwirkung wasserentziehender Mittel auf das Solanidin (Solanicin) 39

Solanin Phytosterid 44

Untersuchung der Droge „Palo Natri“ 45

Solaningehalt 47

„Palo Natri“ Solanin 47

Schluß und Zusammenfassung 49

Einleitung.

Das Solanin, welches früher nur ein wissenschaftliches Interesse erweckte, hat in neuerer Zeit auch Interesse in der angewandten Chemie gefunden, und es kommt besonders für die Nahrungsmittelchemie in Betracht. Es wird nämlich im Bäckergewerbe vielfach jetzt ein sogenanntes Patentwalzmehl verwendet, das Kartoffelmehl enthält, dessen mikroskopischer Nachweis aber infolge der Zerstörung der Gewebselemente sehr erschwert ist, und daher der Nachweis dieser Verfälschung nur mit Hilfe seines Solaningehaltes festgestellt werden kann.[1])

Auch die medizinische Chemie hat ihre Aufmerksamkeit wieder dem Solanin zugewendet, wie ganz speziell aus den Versuchen von Metz[2]) und W. T. Waugh[3]) hervorgeht.

Durch diese Tatsachen ist das Interesse für das Solanin ganz allgemein in den Vordergrund gerückt und es erschien daher von Wert, sich näher mit der Chemie dieses Stoffes zu befassen, vor allem, da die in der Literatur vorhandenen Angaben sich vielfach widersprechen und teilweise unwahrscheinlich sind.

In der vorliegenden Arbeit wurde eine große Zahl solcher Literaturangaben auf ihre Richtigkeit nachgeprüft

---

[1]) Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 17. (1909) 661.

[2]) Metz, Über die therap. Wirkungen des Solanins bei Nervenkrankheiten, Diss. Straßburg 1891.

[3]) Journal of the American Med. Ass. 1906 Nr. 18.

und insbesondere versucht, die Spaltung des Solanins in Solanidin und verschiedene Zuckerarten klarzulegen. Endlich wurde auch die als solaninhaltig in der Literatur angegebene und als besonders wichtig hervorgebobene Droge „Palo Natri“ [1]) auf ihren Solaningehalt geprüft und das daraus gewonnene Produkt näher untersucht.

[1]) Pharmazeut. Zentralhalle 39. 521.

Theoretischer Teil.

Das Solanin wurde im Jahre 1821 von Desfosses[1]) in den Beeren von Solanum nigrum entdeckt, als eine „neue vegetabilische Salzbase aus dem genus Solanum".

Seitdem wurde Solanin auch in anderen Arten dieser Gattung, gewissermaßen als Leitalkaloid, aufgefunden.

Inbezug auf die Aufklärung der Konstitution haben eine große Anzahl Forscher berichtet.

So gelang es 1859 Zwenger und Kind,[2]) Solanin durch Kochen mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure ähnlich wie Narkotin zu spalten in eine stickstoffhaltige, stärker basische Verbindung, die sie Solanidin nannten, und in eine stickstofffreie Substanz, welche merkwürdigerweise Zuckereigenschaften besaß und welche diese Forscher für Traubenzucker hielten.

Es war dies das erste Beispiel einer Verbindung eines Alkaloids mit einem Zucker, eines sogen. Glukoalkaloids.

Einige Monate später machte O. Gmelin[3]) unabhängig davon dieselbe Entdeckung und konnte die Angaben der beiden Autoren im allgemeinen bestätigen; nur glaubte Gmelin gefunden zu haben, daß Solanin weder eine Base noch stickstoffhaltig sei, und daß es deswegen zu den gewöhnlichen Glukosiden gerechnet werden müsse.

Im weiteren Verlaufe ihrer Arbeiten stellten Zwenger und Kind Salze[4]) der beiden Basen Solanin und Solanidin

---

[1]) Journal de Pharm. 1821. 414; Berzel. Jahresber. 2. 114.
[2]) Liebigs Annalen 109. (1859) 244.
[3]) Liebigs Annalen 110. (1859) 167.
[4]) Liebigs Annalen 118. (1861) 129; 123. (1865) 341.

dar und studierten auch die Einwirkung konzentrierter Säuren. Besonders fiel dabei das Verhalten des Solanins gegenüber konzentrierter Salzsäure auf. Sie glaubten feststellen zu können, daß durch die Einwirkung von konzentrierter Säure auf Solanin zwar Zucker, aber statt des Solanidins zwei neue Basen entstünden, die auch direkt aus Solanidin vermittels Schwefelsäure erhalten werden könnten, indem durch die Gegenwart von konzentrierter Säure eine Umwandlung oder Zersetzung des Solanidins selbst hervorgerufen werde. Es gelang ihnen aber nur eine davon in reinem Zustande zu gewinnen, welche sie Solanicin nannten.

Sie konstatierten also, daß bei der Bildung des Solanicins ein ähnlicher Prozeß vor sich geht, wie wir ihn unter ähnlichen Verhältnissen z. B. bei der Darstellung des Kreatinins aus Kreatin[1]) oder des Coniins aus Conhydrin[2]) kennen gelernt haben.

Firbas[3]) stellte später neben dem Solanin ein diesem Stoff sehr ähnliches Glukoalkaloid aus den Kartoffeln dar, welches er Solanëin nannte.

Nach den Angaben Hilgers[4]) läßt sich dieses aber in Solanin überführen und stellt somit nur eine amorphe Modifikation desselben dar.

Besondere Schwierigkeiten machte die Erkennung und Bestimmung der Zuckerkomponenten.

Nach Gmelin[5]) liefert Solanin bei der Spaltung 65,3 proz. monosacharidartiger Substanz, nach Fehling bestimmt und als d-Glukose berechnet.

Zwenger und Kind haben den Zucker kristallinisch erhalten und geben an, daß er der alkoholischen Gärung

---

[1]) Liebig, Liebigs Annalen 62. 282.
[2]) Wertheim, Liebigs Jahresber. 1863. 435.
[3]) Monatshefte 10. 546.
[4]) Ber. d. Dtsch. Chem. Gesellsch. 36. 3204—3206.
[5]) Liebigs Annalen 110. (1859) 167.

fähig sei, bei 100 ° C schmelze und die Formel $C_6H_{14}O_7$, demnach die des Dextrosehydrats zeige.

Ob sie neben kristallisiertem auch amorphen Zucker erhalten haben, ist aus ihren Angaben nicht zu ersehen.[1])

Hilger und Martin[2]) erhielten aus Solanin 36 % Zucker, gleichfalls als Dextrose berechnet. In eine genaue Untersuchung des Zuckers haben sie sich nicht eingelassen.

Erst Firbas[3]) hat den Solaninzucker einer eingehenderen Untersuchung unterzogen, ohne sie jedoch zu Ende zu führen. Nach ihm liefern 100 Teile des bei 100 ° getrockneten Solanins im Mittel 31,5 Teile Zucker, die mittels Fehlingscher Lösung unter Anwendung des besonders festgestellten Reduktionsfaktors bestimmt wurden.

Der Solaninzucker besaß ein merklich schwächeres Reduktionsvermögen als Dextrose.

Die Elementaranalyse führte zur Formel $C_6H_{12}O_6$, das Phenylosazon schmolz nach mehrmaligem Umkristallisieren bei 199 °. Der Zucker lieferte nach Tollens mit Salpetersäure oxydiert weder Zucker- noch Schleimsäure. Das spezifische Rotationsvermögen betrug + 28,6. Das Produkt konnte auf keine Weise zum Kristallisieren gebracht werden.

Einen wesentlichen Fortschritt brachten die Untersuchungen von Votoček[4]) und seinen Mitarbeitern über die Zuckerkomponenten des Solanins.

Vorerst zeigte Votoček,[5]) daß der aus Solanin gewonnene Zuckersirup, mit Salzsäure destilliert, Methylfurfurol bildet und im sauren Destillate mittels seine charakteristischen ziegelroten Phloroglucids nachweisbar und auch quantitativ bestimmbar ist. Damit war erwiesen, daß

---

[1]) Liebigs Annalen 109. (1859) 244.
[2]) Liebigs Annalen 195. (1879) 317.
[3]) Monatshefte f. Chemie 10. (1889) 541.
[4]) Zeitschr. f. Zuckerind. in Böhmen 24. (1899—1900) 247.
[5]) Zeitschr. f. Zuckerind. in Böhmen 24. (1899—1900) 247.

sich unter den hydrolytischen Spaltungsprodukten des Solanins eine Methylpentose befindet, deren Art noch zu ermitteln blieb.

In Fortsetzung dieser Arbeit hat Ferdinand Schulz[1]) aus 100 Teilen Solanin[2]) bei der Spaltung mit Salzsäure unter Berücksichtigung der geringen Löslichkeit des Solanidinchlorhydrats in Wasser 47,3—47,83 (im Mittel 47,57) % Solanidin und 42,21—42,61 (im Mittel 42,4) % Zucker, berechnet als Dextrose, erhalten und mittels der Methode von Votoček in 100 Teilen des Solaninzuckergemenges selbst 46,3—50,3 Teile Methylpentose vorgefunden. Da weitere Spaltungsprodukte nicht aufzufinden waren, vermutete der Verfasser, daß der Fehlbetrag von 10 % auf eine teilweise Zerstörung der Zuckerkomponenten zurückzuführen sei.

Die Weiterführung der Untersuchungen von Votoček und Vontraček[3]) erbrachte den Beweis, daß die Annahme betreffs der d-Glukose nicht zutraf, denn die beiden Autoren fanden nun, daß der Solaninzucker ein Methylphenylhydrazon einer Hexose liefert, das von heißem Alkohol wenig, von kaltem fast garnicht gelöst wird und bei 187° schmilzt. Das analoge Hydrazon der d-Glukose zeigt diese Eigenschaften nicht.

Dadurch war also eine von Dextrose verschiedene Hexose nachgewiesen. Nebenher gelang es beim Verdunsten der alkoholischen Lösung des Sirups durch Impfen mit kristallisierter Dextrose, spärliche Mengen einer kristallinischen, Kupferlösung reduzierenden Substanz zu isolieren, die bei 85—90° schmolz und daher als Dextrose erklärt wurde, was als unsicher bezeichnet werden muß, da der

---

[1]) Ebenda 25. (1900—1901) 89.

[2]) Die Elementaranalyse ergab: 60,22 bezw. 60,54 % C und 8,64 bezw. 8,72 % H.

[3]) Zeitschr. f. Zuckerind. in Böhmen 25. (1902—1903).

Schmelzpunkt des Dextrosehydrates bekanntlich nicht charakteristisch ist.

Aus der Mutterlauge des kristallisierten Zuckers versuchten Votoček und Vontraček ein Benzylphenylhydrazon zu gewinnen. Beim ersten Versuch erhielten sie ein Produkt vom Schmelzpunkt 121° nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol, beim zweiten, bei dem sie von einer sechsmal so großen Solaninmenge ausgingen, schmolz das Benzylphenylhydrazon nach zweimaligem Umkristallisieren bei 114°. Das Benzylphenylhydrazon der Rhamnose schmilzt bei 121°.

J. Wittmann[1]) gelang dann die Reindarstellung der Rhamnose aus dem Hydrolysat des Solanins und ihre sichere Identifizierung durch das Phenylosazon.

Gleichzeitig stellten Votoček und Vontraček[2]) aus dem von ihnen entdeckten schwer löslichen Methylphenylhydrazon den zugehörigen Zucker dar und fanden ihn in allen charakteristischen Eigenschaften mit der d-Galaktose übereinstimmend.

Wittmann konnte die Anwesenheit dieses Zuckers bestätigen, doch weicht der von ihm beobachtete Schmelzpunkt (173—175°) des Methylphenylhydrazons beträchtlich von dem seitens der genannten Autoren angegebenen (187°) ab und stimmte auch nicht mit dem von Lobry de Bruyn und van Eckenstein[3]) beobachteten Schmelzpunkte des d-Galaktose-Methylphenylhydrazins (180°) überein. Er vermutete deshalb die Existenz stereochemisch isomerer Modifikationen des Methylphenylhydrazons der d-Galaktose.

Derselbe Autor versuchte es auch, die Dextrose indirekt nachzuweisen mit Hilfe der Trockensubstanzbestimmung des von Rhamnose möglichst befreiten Zuckergemenges, Polarisation und Vergärung der Glukose. Doch mißlang

---

[1]) Ber. d. Dtsch. Chem. Gesellschaft 36. 3554.
[2]) Zeitschr. f. Zuckerind. in Böhmen 27. 257, 333.
[3]) Recueil des travaux chimique des Pays Bas 15. 225.

der Versuch, weil die Gärfähigkeit der Galaktose, wie der Autor selbst feststellte, übersehen wurde.

Endlich gelang es Wittmann[1]) noch, nach Entfernung der Rhamnose und Galaktose eine gelbliche Masse zu erhalten mit einer spez. Drehung $[\alpha]_D = +33{,}65^0$, welche Drehung 24 Stunden konstant blieb, wodurch sich die Abwesenheit eines mutarotierenden Zuckers ergibt. Dadurch ist die Anwesenheit von d-Glukose nicht ausgeschlossen. Wittmann vermutet in der Masse ein Gemenge dieses Zuckers mit noch einem komplexen Zucker oder auch mit deren zwei, welche als Produkte der ersten Stufe der Solaninspaltung entstehen.

Die Bildung eines Polysaccharids als erste Stufe der Spaltung gewinnt an Wahrscheinlichkeit durch den Umstand, daß, wie Firbas[2]) durch Acetylierung nachgewiesen, Solanidin 2 Hydroxylgruppen enthält. Dementsprechend vermöchte letzteres in Glukosidischer Art nur zwei Zuckermoleküle zu Solanin zu binden. Aus dem Vorstehenden und den von mir angestellten Untersuchungen ergibt sich aber, daß Solanin mindestens drei Zuckerarten abspaltet. Dies ist nur möglich, wenn mindestens eines der beiden Hydroxylsauerstoffatome des Solanidins einen Polysaccharidrest bindet, der sich dann weiter in einfache Zucker spalten kann.

Neben diesen Angaben über Spaltungsversuche finden sich in der Literatur auch Angaben über Substitutionsversuche durch Athyl- und Acetylgruppen. Diese Substitutionen wären wohl geeignet, unsere Kenntnis von der Konstitution und dem Molekulargewicht[3]) des Solanins sehr zu fördern, doch sind die Angaben darüber noch strittig,

---

[1]) Monatshefte f. Chemie 28. 445—467.

[2]) Monatshefte f. Chemie 10. 546.

[3]) Herzig bestimmte auf diese Weise das Molekulargewicht des Quercetins. Monatshefte f. Chemie 9. (1888) 537, 12. (1891) 172.

so daß sie vorläufig im Vergleich mit den Fortschritten unserer Kenntnis über die Zuckerkomponenten nicht in Betracht kommen.

Sie seien, der Vollständigkeit halber, kurz erwähnt.

Moittesier[1]) studierte 1856 die Einwirkung von Jodäthyl und gibt an, ein Diäthylsolanin erhalten zu haben, ebenso will er ein Diisoamylsolanin und ein Diäthyldiisoamylsolanin erhalten haben.

Nach O. Gmelin[2]) wirkt jedoch Äthyljodid auf Solanin nicht ein.

Hilger[3]) berichtet später über ein Hexaacetylsolanin. Firbas[4]) ist die Darstellung desselben nicht gelungen.

Vom Standpunkte der chemischen Systematik ist die Feststellung interessant, daß Solanin wie die Saponine Hämolyse hervorruft. Ebenso wird bei Solanin die hämolytische Wirkung durch Zusatz von Cholesterin aufgehoben, was nach Windaus[5]) auf der Bildung von Cholesteriden beruht. Das von ihm dargestellte Solanincholesterid kristallisiert im Gegensatz zu den Cholesteriden der Saponine schlecht. Darnach schließt sich das Solanin auch den Saponinen an.

Außer diesen Arbeiten über die Konstitution sind zahlreiche Arbeiten erschienen, welche sich darauf beschränken, Solanin in verschiedenen Drogen aufzusuchen und ihren Gehalt zu bestimmen. Soweit aus der Literatur ersichtlich, sind diese Angaben in beifolgender Tabelle aufgeführt, worin sich in Sp. 1 die Stammpflanze, in Sp. 2 die untersuchenden Autoren, in Sp. 3 die Literatur und endlich in Sp. 4 der Prozentgehalt findet, welcher sich, soweit nichts

---

[1]) Liebigs Jahresbericht 1856. 547.
[2]) Liebigs Annalen 110. 175.
[3]) Liebigs Annalen 195. 321.
[4]) Monatshefte f. Chemie 10. 558.
[5]) Ber. d. Dtsch. Chem. Gesellsch. 42. 238—246.

angegeben, auf die trockene Droge bezieht. Dabei mag es bei der Bezeichnung Solanin dahingestellt sein, ob das Solanin entgegen den bisherigen Annahmen, wie G. Oddo und A. Colombano[1]) behaupten, je nach seiner Herkunft verschiedene Konstitution hat, oder ob auch vielleicht je nach dem Vegetationszustande der Pflanzen Stoffe von dem Solanin analogem Verhalten, aber verschiedener Zusammensetzung existieren.

Für die von mir vorgenommenen Untersuchungen wurde ein Solanin verwendet, das aus Kartoffelkeimen hergestellt worden war. Einige Schwierigkeiten bereitete die Reindarstellung des Produktes, vor allem die Befreiung von Solanidin. Mittels der im experimentellen Teil angegebenen Reinigungsmethoden gelang es mir, diese Reinigung gut durchzuführen. Ein typischer Schmelzpunkt des reinen Solanins ist infolge der leichten Zersetzlichkeit und des großen Sublimationsvermögens dieses Stoffes nicht festzustellen, was auch aus den weit voneinander abweichenden Angaben der Literatur deutlich hervorgeht. So gibt z. B. Firbas einen Schmelzpunkt von 244° an; Cazeneuve und Breteau finden einen Schmelzpunkt von 250°, A. Colombano einen solchen von 262—263°. Ich erhielt bei Anwendung des Apparates des Deutschen Arzneibuches V im zugeschmolzenen Kapillarröhrchen bei 190° Gelbfärbung und Beginn des Sinterns, und erst bei 254° trat eine vollständige Zersetzung ein.[2])

Ein wertvolles Charakteristikum ist die spezifische Drehung $[\alpha]_D^{20}$ — 42,16 (in 2 proz. Salzsäure).

Das nach dem vorhin erwähnten Reinigungsverfahren erhaltene Solanin enthält noch Wasser, das sich aber erst nach längerem Behandeln im Vakuum entfernen läßt. Nach meinen Untersuchungen handelt es sich nur um ein

---

[1]) Gaz. chim. ital. 35. 27—45.

[2]) s. S. 18.

Solanin enthaltende Drogen.

Droge	Autor	Literatur	Prozentgehalt
Physochiaena orientalis . . .	Rentelen	Justs Jahresbericht 1881. I. 102	—
Scopolia carniolica	„	do.	—
Scopolia japonica	Martin	Archiv d. Pharm. 213. (1878) 336	—
Solan. aculeatiss. Jacq.	Peckolt	Ber. d. Dtsch. Pharm. Ges. 19. 188—189	frische Beeren unreif 0,517, reif 0,157
Solan. asper. Vahl var. β angustif. Sendt . . .	„	do. 19. 184	frische Beeren 0,365
Solan. auriculat. Ait.	„	do. 19. 184—185	Beeren frisch 0,812 „ trocken 2,471 Blätter frisch 0,558 „ trocken 1,69
Solan. Caavurana Velloz . . .	„	do. 19. 181—182	Blätter frisch 0,3 Beeren frisch 0,107
Solan. cernuum Velloz	„	do. 19. 186—187	Wurzel 0,0267 Blätter 0,147
Solan. crispum.	Ramdohr, Neger	Pharm. Zentralhalle 39. 521	ca. 0,03
Solan. Dulcamara	Desfosses, Pfaff F. Davis B. R. Anderson	Berzel. Jahresber. 1821. 111 Pharm. Journ. 15. 160—161 Chem. News 104. 2—3	— 0,3—07 frische Beeren 0,15
Solan. gayan.	Ramdohr, Neger	Pharm. Zentralhalle 39. 521	ca. 0,03
Solan. grandifl. Ruiz u. Pavon var. β pulverulent. Sendt	Peckolt	Ber. d. Dtsch. Pharm. Ges. 19. 202—203	Früchte unreif 0,31 reif 0
Solan. jasminoides	Rentelen	Justs Jahresber. 1881. I. 102	—
Solan. insan. Alessander . . .	„	do. 1889. I. 41	—
Solan. Iuciri Mart.	Peckolt	Ber. d. Dtsch. Pharm. Ges. 19. 205	Blüten 0,812 Blätter 1,69 Beeren 2,471
Solan. Lycopersic.	„ Kennedy	do. do. Berzel. Jahresber. 1873. 818	unreife Frucht ohne Kern 0,31 —
Solan. nigrum	Desfosses	do. 1821. 104	—
Solan. paniculat.	Peckolt	Ber. d. Dtsch. Pharm. Ges. 19. 199	Wurzel frisch 0,003 Blätter frisch 0,0045
Solan. Peckolt Davon u. Locsen	„	do. 19. 190—191	Früchte frisch unreif 0,04, reif 0,019 Blätter 0,252
Solan. sodomaeum	Missaghi G. Oddo u. A. Colombano	Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 9. 83 Gaz. chim. ital. 35. I. 27—45	— Ganze Pflanze 0,26 Beeren 0,26—1,0
Solan. tomatillo	Ramdohr, Neger	Pharm. Zentralhalle 39. 521	ca. 0,03
Solan. tuberos.	Wintgen Schmiedeberg u. Meyer v. Morgenstern Am. Colombano	Archiv d. Pharm. 244. 360—372 Archiv f. exp. Path. u. Pharmak. 36. 361 Landw. Vers.-Stat. 65. 301—338 Gaz. chim. ital. 36. I. 310	— Keime 0,5 Schalen 0,071 Knollen 0,0058—0,0125 Samen 0,25 Blüten 0,6—07 grüne Beeren 1,0
Solan. verbascifol.	Payen, Chevalier	Berzel. Jahresber. 6. 259	—

mechanisch bei der Darstellung zurückgehaltenes Wasser[1]) und nicht, wie Firbas und Cazeneuve und Breteau angeben, um Kristallwasser.

In bezug auf die prozentische Zusammensetzung gehen die Literaturangaben weit auseinander, z. B. findet Hilger 60,46—60,95 % C, 9,07—9,55 % H und 1,37—1,68 % N[2]) und berechnet die Formeln $C_{42}H_{75}NO_{15}$ und $C_{52}H_{97}NO_{18}$. Cazeneuve und Breteau[3]) 58,19 % C, 8,9 % H, 2,43 % N berechnete Formel $C_{28}H_{47}NO_{10} + 2H_2O$; Firbas[4]) 61,11 bis 61,2 % C, 8,84—8,95 % H, 1,30—1,56 % N berechnete Formel $C_{52}H_{93}NO_{18}$; Oddo und Colombano[5]) 61,01 % C, 8,81 % H, 2,22 % N und als Formel $C_{32}H_{55}NO_{11}$.

Das von mir analysierte, vollständig trockene Solanin ergab im Mittel 61,01 % C, 9,04 % H und 1,375 % N, was einer Formel $C_{52}H_{91}NO_{18}$ (C 61,31 %, H 9,01 %, N 1,38 %) am besten entsprechen würde.

Daß diese Formel die größte Wahrscheinlichkeit für sich hat, geht aus den späteren Untersuchungen hervor.

Zwenger und Kind[6]) gaben an, daß die Salze des Solanins amorph seien, mit Ausnahme des oxalsauren Salzes. Bei einer Nachprüfung gelang es mir, ein kristallinisches, salzsaures Salz zu erhalten. Allerdings scheint das Salzsäuregas in alkoholischer Lösung auch in einem anderen Sinne als in dem der Salzbildung auf das Solanin einzuwirken, da bei einer Sättigung der Lösung nach vorherigem Abtrennen des ausgeschiedenen kristallinischen Hydrochlorids noch geringe Mengen eines anderen Stoffes, welcher sich deutlich von dem salzsauren Salze unterschied, ausgefällt werden konnten. Und dies scheint auch der

---

[1]) s. S. 18.
[2]) loc. cit.
[3]) Compt. rend. 128. 889.
[4]) loc. cit.
[5]) Atti R. Accademia dei Lincei, Roma 16. II. 683—690.
[6]) loc. cit.

Grund dafür zu sein, warum bisher ein kristallinisches Salz nicht erhalten wurde, da eben jedenfalls immer nur ein Gemisch dieses Hydrochlorids mit diesem Nebenprodukt erhalten wurde. Ein Oxalat nach der von Zwenger und Kind angegebenen Arbeitsweise (Einwirkung von Kaliumoxalat auf die schwefelsaure Solaninlösung) konnte nicht erhalten werden; wohl entstanden Kristalle, die aber mehr oder minder reine Oxalsäure waren.

Die schon von Zwenger und Kind[1]) angegebene Spaltung des Solanins durch Säuren läßt sich nach meinen Untersuchungen am besten durch 2proz. Salzsäure ausführen. Hierbei ist die Ausbeute am ausgiebigsten.

Die Analyse des gereinigten Solanidins ergab folgende prozentische Zusammensetzung im Mittel: C 80,33 %, H 11,12 %, N 2,92 %. Hieraus und aus der Molekulargewichtsbestimmung wird man am besten folgende empirische Formel des Solanidins annehmen: $C_{34}H_{57}NO_2$. Auch diese Werte weichen von den bisher in der Literatur angegebenen wesentlich ab, so gaben z. B. Hilger und Martin an: C 78,88 %, H 10,6 %, N 3,6 % und Hilger und Merkens 79,79—79,86 % C, 10,28—10,41 % H, 2,41 bis 2,47 % N. Die entsprechenden Formeln sind $C_{26}H_{41}NO_2$ und $C_{39}H_{61}NO_2$. Firbas findet bedeutend höhere Werte: C 81,36—81,55 %, H 10,60—10,72 %, N 2,2—2,58 % berechnet $C_{40}H_{61}NO_2$ und $C_{41}H_{65}NO_2$, Colombano findet 81,52 % C, 11,42 % H, 3,55 % N und als Formel $C_{25}H_{39}NO$. Doch wird die Richtigkeit meiner Formel ebenfalls durch die weiteren Untersuchungen gestützt.

Eines der hauptsächlichsten Mittel, um die Menge einer Zuckerart zu bestimmen, ist das Reduktionsvermögen derselben gegenüber Fehlingscher Lösung, und zwar verhalten sich hierbei die einzelnen Zuckerarten verschieden. Mit Hilfe dieser Reaktion habe ich nun versucht, einen Einblick

---

[1]) loc. cit.

in die Zusammensetzung der bei der Spaltung entstehenden Zucker zu gewinnen. Zuerst war hierzu nötig, das Reduktionsvermögen der in Betracht kommenden Zucker: Glukose, Galaktose und Rhamnose näher zu untersuchen und festzustellen. Bei dieser Gelegenheit wurde auch das Fehlingsche Verfahren insofern vereinfacht, als das abgeschiedene Kupferoxydul wieder gelöst wurde und das Kupfer elektrolytisch zur Bestimmung gelangte. Dadurch fiel die lästige und lange Zeit in Anspruch nehmende Reduktion oder Oxydation des Kupferoxyduls weg und auch die ganze Methode gewann an Genauigkeit. Auch wurde das Verhalten einer Mischung der obengenannten Zuckerarten Fehlingscher Lösung gegenüber näher untersucht und es konnte auf Grund der erhaltenen Resultate festgestellt werden, daß die Spaltung des Solanins im folgenden Sinne verläuft:

$$\underset{\text{Solanin}}{C_{52}H_{91}NO_{18}} + H_2O = \underset{\text{Solanidin}}{C_{34}H_{57}NO_2} + \underset{\text{Glukose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Galaktose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Rhamnose}}{C_6H_{12}O_5}.$$

Doch verläuft diese Reaktion nicht quantitativ und es tritt ein Gleichgewichtszustand ein. Es bleibt immer ein Teil des Solanins bei der im praktischen Teil angegebenen Spaltung mittels Säuren unverändert, und es läßt sich dieses dann quantitativ durch Ausschütteln mit Amylalkohol wiedergewinnen. Dadurch kann der Grad der Aufspaltung des vorhandenen Solanins genau festgestellt und die Menge des entstehenden Solanidins berechnet werden, und es ließ sich auf diese Weise die Richtigkeit obiger Umsetzungsgleichung ebenfalls bestätigen.

Die in der Literatur von Moitessier[1]) beschriebene Äthylierung ließ sich nicht durchführen, und es konnte die Angabe Gmelins[2]) bestätigt werden, daß Äthyljodid auf Solanin nicht äthylierend wirkt. Eine Einwirkung findet

[1]) loc. cit.
[2]) loc. cit.

insofern statt, als der bei der Reaktion event. entstehende Jodwasserstoff das Solanin spaltet und das entstehende Solanidin zu Solanicin umwandelt.

Auch das speziell von Hilger[1]) in der Literatur angegebene Hexaacetylsolanin konnte nicht erhalten werden. Alle gebräuchlichen Acetylierungsmethoden versagten bei dem Solanin vollständig.

Bei der Einwirkung wasserentziehender Mittel auf das Solanidin ergab sich, daß sich sichtlich in dem Solanidin eine leicht abspaltbare Hydroxylgruppe, wahrscheinlich in Form einer Alkoholgruppe, befindet. Nach folgender Gleichung findet hierbei Solanicinbildung statt:

$$C_{34}H_{57}NO_2 = C_{34}H_{55}NO + H_2O.$$

Neben dieser Solanicinbildung konnte noch die Entstehung eines anderen Stoffes beobachtet werden, der nach den ausgeführten Analysen ebenfalls durch Wasserentziehung entstanden sein muß, und zwar durch Austritt von 1 Mol. Wasser aus mehr als 1 Mol. Solanidin, ein Vorgang, wie er z. B. von Wright[2]) und seinen Schülern beim Morphin konstatiert wurde.

Durch die Bildung von Solaninphytosterid (aus 1 Mol. Solanin und 1 Mol. Phytosterin) wurde weiterhin der saponinartige Charakter des Solanins bestätigt.

Zum Schlusse erschien noch die Frage von ganz besonderer Wichtigkeit, ob es ähnlich wie z. B. bei den Phytosterinen auch mehrere solaninartige Stoffe gibt. Besonders geeignet zum Studium dieser Frage war die chilenische Droge Palo Natri, da derselben in Chile eine ganz bemerkenswerte Heilkraft zugeschrieben wird. Ramdohr und Neger[3]) stellten zwar fest, daß diese Droge außer Solanin keinen anderen bemerkenswerten Stoff ent-

---

[1]) loc. cit.
[2]) Ber. d. Dtsch. Chem. Gesellsch. 5. 336, 538 u. 1109—1111, 6. 828.
[3]) Pharmazeut. Zentralhalle 39. 521.

hielt, doch untersuchten diese Autoren das erhaltene Solanin nicht daraufhin, ob es mit dem aus Kartoffelkeimen identisch ist. Ich habe daher diese Droge nochmals untersucht und hierbei folgendes konstatieren können. Die zur Untersuchung gelangte Palo Natri enthielt 0,04 % Solanin, ungefähr 2,4 % Fett, 1 % Harz und außerdem geringe Mengen Bitterstoff, Gerbstoff, Äpfelsäure und Oxalsäure. Andere für eine Heilwirkung in Betracht kommende Stoffe, insbesondere Alkaloide, waren darin nicht vorhanden. Die nähere Untersuchung nun des Solanins ergab eine vollständige Indentität mit dem Kartoffelsolanin.

Experimenteller Teil.

Darstellung von reinem Solanin.

Das Ausgangsmaterial bildete ein Solanin der Firma Merck in Darmstadt, das folgende Bezeichnung trug: „Solanin puriss. cryst. frei von Solanidin und amorphen Basen". Die Beschaffenheit des Präparates entsprach der zitierten Bezeichnung.

Die Prüfung wurde auf folgende Weise durchgeführt: Als empfindlichste Reaktion auf Solanidin erwies sich der Nachweis desselben als Chlorhydrat. Zum Zwecke dieses Nachweises werden 0,1 g Solanin in 10 ccm 2 proz. Salzsäure gelöst. Reines Solanin muß sich leicht und klar lösen, es darf keine Opaleszenz oder gar Trübung eintreten. Zusatz von 0,1 % Solanidin zeigt noch deutliche Opaleszenz. Das bezogene Solanin entsprach dieser Anforderung. Nur bei einer Probe konnte eine geringe Opaleszenz beobachtet werden. Diese verschwand bei der Reinigung, welche in folgender Weise durchgeführt wurde.

Das Solanin wurde in 3 proz. Schwefelsäure gelöst, die Lösung filtriert und mit Natronlauge gefällt, der Niederschlag sodann mit viel kaltem Wasser gewaschen und aus heißem 80 proz. Alkohol umkristallisiert.

Auch wurde kein reineres Produkt erhalten, wenn man das Handelssolanin zweimal aus 80 proz. Alkohol und dann aus Äther umkristallisierte.

Man erhält so farblose, seideglänzende, aber sehr kleine Nadeln, die zu sternförmigen Drusen vereinigt waren.

Die Gegenwart von amorphen Basen konnte nicht beobachtet werden.

Der Schmelzpunkt des reinen Solanins ist infolge der leichten Zersetzlichkeit und des großen Sublimationsvermögens dieses Stoffes als Merkmal der Reinheit nur von untergeordneter Bedeutung. Er wurde bestimmt mittels der vom deutschen Arzneibuch V vorgeschriebenen Apparatur unter Verwendung eines beiderseits zugeschmolzenen Kapillarröhrchens. Beim langsamen Erhitzen (1° Temperaturerhöhung in einer halben Minute) trat bei 190° allmählich Gelbfärbung und Sintern ein, bei 210° war der Stoff deutlich gelb gefärbt und stark zusammengesintert. Die Farbe veränderte sich beim weiteren Erhitzen nach rotbraun bei 236°, bei 254° trat starkes Schäumen der braunen Masse und Zusammenfließen ein.

Ein wertvolles Charakteristikum ist die spezifische Drehung $[\alpha]_D^{20}$, sie wurde in 2 proz. Salzsäure im 2 dm-Rohr zu —42,16 bestimmt.

Bestimmung des Wassergehaltes.

Das Entwässern wurde zunächst durch längeres Stehenlassen im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure versucht:

0,1504 g des Handelssolanins verloren nach 24 Stunden 0,0008 g,

0,1704 g des Handelssolanins verloren nach 24 Stunden 0,0012 g,

nach mehrwöchentlichem Stehen 0,0024 g bezw. 0,0025 g Wasser.

Sodann wurde der Wassergehalt bestimmt durch Erhitzen im Lufttrockenschrank auf 105°, dabei färbte sich jedoch das Handelssolanin deutlich gelb, das gereinigte kristallisierte Solanin dagegen nur schwach.

Deshalb wurde die Entfernung des Wassers im Vakuumtrockenapparat vorgenommen. Es wurde hierzu der von Abderhalden (Handb. der biochemischen Arbeitsmethoden Bd. 1 S. 296) empfohlene Apparat mit Phosphorpentoxyd benutzt, als Heizflüssigkeit diente destilliertes Wasser.

0,2412 g Handelssolanin verloren 0,0090 g H_2O,

0,2308 g Handelssolanin verloren 0,0094 g H_2O,

entsprechend 4,03 % Wasser.

0,1906 g lufttrockenes kristallisiertes Solanin verloren 0,0096 g H_2O,

0,2102 g lufttrockenes kristallisiertes Solanin verloren 0,0102 g H_2O,

entsprechend 4,97 % Wasser.

Bei einer Formel von $C_{52}H_{91}NO_{18} \cdot 3\,H_2O$ berechnen sich 3 Mol. $H_2O = 5{,}08\,\%$,

bei einer solchen von $C_{52}H_{91}NO_{18} \cdot 2^1/_2\,H_2O$ berechnen sich $2^1/_2$ Mol. $H_2O = 4{,}27\,\%$.

Auf Grund dieser Resultate hat es den Anschein, als wenn das Wasser nur mechanisch absorbiert und nicht als Kristallwasser enthalten ist.

Die prozentische Zusammensetzung des Solanins.

Die qualitative Untersuchung wurde in der üblichen Weise ausgeführt und ergab nur die Anwesenheit von Kohlenstoff, Wasserstoff und entgegen den Annahmen Gmelins mit Sicherheit Stickstoff.

Bei der quantitativen Analyse zeigte sich eine sehr schwere Verbrennlichkeit des Stoffes und es gelang nur durch sehr langsames Verbrennen übereinstimmende Resultate zu erhalten.

Analyse.

Kohlenstoffwasserstoffbestimmung:

I. 0,1028 g Substanz gaben 0,2296 g CO_2 und 0,0868 g H_2O.

II. 0,1071 g Substanz gaben 0,2388 g CO_2 und 0,0872 g H_2O.

III. 0,1308 g Substanz gaben 0,2925 g CO_2 und 0,1057 g H_2O.

IV. 0,1392 g Substanz gaben 0,3124 g CO_2 und 0,1109 g H_2O.

Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl:

V. 1,104 g Substanz brauchten 10,7 ccm $\frac{n}{10}$ HCl.

VI. 1,006 g Substanz brauchten 10,0 ccm $\frac{n}{10}$ HCl.

Stickstoffbestimmung nach Dumas:

VII. 0,2164 g Substanz gaben bei 20° C und 712 mm 2,9 ccm N.
VIII. 0,2084 g Substanz gaben bei 20° C und 716 mm 2,94 ccm N.

Gefunden:

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
C =	60,91	60,89	61,02	61,20	—	—	—	—
H =	9,20	9,11	9,00	8,84	—	—	—	—
N =	—	—	—	—	1,36	1,39	1,47	1,51

Im Mittel: C = 61,01 H = 9,04 N = 1,375.

Berechnet für:

$C_{52}H_{91}NO_{18}$: C 61,31, H 9,01, N 1,38, Mol. 1017,73.

Die prozentisch erhaltenen Resultate für C, H und N stimmen am besten überein mit der Formel $C_{52}H_{91}NO_{18}$, die andererseits sich ergibt aus den abspaltbaren Zuckerarten und der Formel des Solanidins.

Das salzsaure Solanin.

Die Salze des Solanins werden als amorph beschrieben. Es wurde nun versucht, durch Anwendung wasserfreier Lösungsmittel ein kristallisiertes Produkt zu erhalten. Zu diesem Zwecke wurden 3 g kristallisiertes Solanin mit 300 g absolutem Alkohol behandelt, der durch Destillation über Calciumoxyd nochmals entwässert worden war. Es löste sich hierbei nur wenig. Vollständige Lösung trat erst ein beim Einleiten von getrocknetem Chlorwasserstoffgas. Beim längeren Einleiten des Gases fiel ein Niederschlag in scheinbar kristallinischer, tetraederähnlicher Form aus, und zwar bildeten sich blumenkohlartige Gebilde. Unter dem Mikroskope glich der Niederschlag mikrokristallinisch gefälltem Solanin. Da die Ausscheidung nicht quantitativ verlief, wurde die Mutterlauge vom Niederschlage abgegossen und

mit wasserfreiem Äther gefällt. Der hierbei erhaltene gelatinöse Niederschlag wurde dreimal mit wenig wasserfreiem Äther gewaschen und sodann über Schwefelsäure und dann über Paraffin im Vakuumexsikkator aufbewahrt.

Es hinterblieb eine gummiartige, gelbliche Masse, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform. Aus der Lösung des amorphen Stoffes in Chloroform konnte beim langsamen Verdunsten die gleiche kristallinische Masse erhalten werden wie die direkt beim Einleiten entstandene.

Bei Ausführung der Schmelzpunktbestimmung verhielt sich der erhaltene Stoff folgendermaßen:

Bei 177° tritt starkes Sintern auf, beim weiteren Erhitzen beginnt das Salz sich zu bräunen und bildet bei 212° unter Aufblähen eine braune, schaumige Masse. Der Gehalt an Salzsäure wurde in salpetersaurer Lösung nach Volhard bestimmt:

0,1034 g Substanz verbrauchten 0,99 ccm $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$ = 0,0036 g HCl = 3,5 %. Für $C_{52}H_{91}NO_{18} \cdot HCl$ beträgt der Prozentgehalt an Salzsäure 3,46 %. Es war somit ein salzsaures Salz entstanden, in dem 1 Mol. Salzsäure auf 1 Mol. Solanin enthalten ist.

Zwenger und Kind bestimmten in dem von ihnen dargestellten Salze, einer gummiartigen Masse, welcher sie die Formel $C_{42}H_{75}NO_{15}HCl$ gaben, 4,22 % HCl, als Chlorsilber gewogen. Da sie nach ihrem Verfahren nur eine amorphe gummiartige Masse erhielten, ist anzunehmen, daß dieselbe nicht rein war und noch ungebundene Salzsäure absorbiert enthielt.

Es scheint die Möglichkeit zu bestehen, daß durch Einwirkung von Salzsäure auf das Salz sich mindestens noch ein anderer Stoff bildet, denn bei vollständiger Sättigung der ursprünglich hergestellten alkoholischen Lösung mit Salzsäuregas und Abfiltrieren von der sich ausscheidenden kristallinischen Masse wird bei Zusatz von Äther eine grau-

grüne Ausscheidung erhalten von ganz anderem Aussehen als die zuerst entstandene.

Leider war die Ausbeute an diesem Stoffe zu gering, um eine Analyse zu ermöglichen.

Spaltung des Solanins.

Die Spaltung des Solanins in Solanidin und Zucker habe ich nach folgenden zwei Verfahren ausgeführt:

A. Mittels verdünnter Schwefelsäure.

B. Mittels verdünnter Salzsäure.

A. Zerlegung des Solanins mittels verdünnter Schwefelsäure.

Wittmann[1]) gibt folgende Vorschrift:

Man kocht reines Solanin mit 2 proz. Schwefelsäure (1 Teil Solanin, 10 Teile Säure) so lange am Rückflußkühler, bis sich die Flüssigkeit gelblich färbt und das vom Solanidinsulfat abgesaugte klare Filtrat beim neuerlichen Kochen kein neues Solanidinsulfat abscheidet. Dies dauert 4 Stunden.

Nach diesen Angaben läßt sich eine wirkliche Spaltung des Solanins nicht erreichen, wie im nachstehenden gezeigt wird.

Zunächst führte ich folgende Versuche aus: 3 g Solanin wurden mit 30 ccm 2 proz. wäßriger Schwefelsäure in einem Verseifungskolben am Rückflußkühler unter Benutzung eines Asbestnetzes vorsichtig erhitzt. Es trat eine vorübergehende Trübung ein, welche wieder verschwand. Nach 1 stündigem Kochen färbte sich die Lösung schwach gelb. Nach den Angaben Wittmanns soll sich dabei Solanidinsulfat ausscheiden. Es entstand aber auch beim Stehen über Nacht noch keine Fällung.

Die Hauptmenge der Flüssigkeit wurde dann weiter erhitzt. Um aber zu versuchen, ob nicht vielleicht nach

---

[1]) Monatshefte f. Chemie 26. 445—467.

längerem Stehen Kristallisation eintritt, wurde eine Probe der Flüssigkeit in einem Reagenzglase mit Kork und Kollodium verschlossen $1^1/_2$ Jahre aufbewahrt. Ein Niederschlag war in dieser Zeit nicht entstanden, dagegen bildeten sich nach dem langsamen Verdunsten des Wassers in der als Rückstand verbleibenden braunen sirupartigen Masse lange Nadeln.

Die Hauptmenge der Flüssigkeit gab nach 2 stündigem weiteren Erhitzen eine Trübung und die Flüssigkeit färbte sich etwas bräunlich. Nach 4 Stunden wurde die Erhitzung unterbrochen und der Kolben, lose verschlossen, über Nacht stehen lassen; es bildete sich eine geringe flockige Ausscheidung, doch waren noch keine Kristalle zu bemerken. Diese konnten erst erhalten werden nach Erhöhung der Schwefelsäurekonzentration und weiterem Erhitzen.

Weitere Versuche ohne Berücksichtigung der Farberscheinungen (eine Gelbfärbung muß bei den angegebenen Versuchsbedingungen immer eintreten, weil sich eine Karamelisierung kleiner Mengen am Rande des Erhitzungsgefäßes nicht vermeiden läßt) und unter nur geringer Erhöhung der Säurekonzentration — die Säure war 2,3 proz. — zeigten, daß die Reaktion auch nach 4 stündigem Erhitzen nur unvollständig verläuft. 1 g Solanin lieferte nach 4 tägigem Stehen nur 0,0369 g Solanidinsulfat = 3,7 % des angewandten Solanins.

Bei genauer Einhaltung der von Wittmann angegebenen Bedingungen kann man also nicht zum Ziele kommen. Es ist eine Erhöhung der Schwefelsäurekonzentration oder Vermeidung der Kühlung mittels Rückfluß notwendig, da es sich hier nicht um eine rein katalytische Reaktion der Wasserstoffionen handelt.

Nach all diesen Erfahrungen und weit ausgedehnten Vorversuchen zeigt sich folgendes Verfahren als zweckmäßig. Man erhitzt reines Solanin mit 4 proz. Schwefelsäure (1 Teil Solanin, 10 Teile Säure) im Ölbade bei einer

gleichbleibenden Temperatur im gelinden Kochen, bis die Ausscheidung von kristallinischem Solanidinsulfat beginnt.

Die Kristallisation geht dann in guter Ausbeute von statten beim nachherigen Stehenlassen in der Kälte.

B. Spaltung mittels verdünnter Salzsäure.

Im Gegensatz zur Zerlegung mittels verdünnter Schwefelsäure erfolgt die Zersetzung durch verdünnte Salzsäure sehr rasch und infolge der Schwerlöslichkeit des Solanidinhydrochlorids sehr vollständig. Schon mittels 2 proz. Salzsäure konnten nach 20 Minuten langem Erhitzen im Ölbade unter Verwendung eines Rückflußkühlers 30,2 % des angewendeten Solanins als Solanidin erhalten werden, mehr als die Hälfte der theoretischen Menge von 50,2 %.

Das Solanidin scheidet sich hierbei als schwach gelblich gefärbtes Chlorhydrat ab.

Welcher Einfluß der Temperatur auch hier zukommt, zeigen folgende Tatsachen.

Die Spaltung durch 2 proz. Salzsäure tritt nämlich auch ein nach 14 tägigem Stehen bei einer Temperatur von 20°. Doch ist die Ausscheidung nur gering. Dagegen konnte in derselben Zeit nicht die geringste Ausscheidung beobachtet werden bei einer mittleren Temperatur von 11° C. Selbst bei täglich 8 stündigem Schütteln trat hierbei keine Ausscheidung auf.

Daß die Gegenwart von Sauerstoff bei der Spaltung nicht notwendig ist, beweist die Tatsache, daß dieselbe auch unter Ausschluß von atmosphärischem Sauerstoff vor sich geht, welcher dadurch erreicht wird, daß man die Reaktion im Kohlensäurestrom vornimmt. Bei einem Versuche wurden hierbei nach 20 Minuten langem Erhitzen unter den obigen Bedingungen 26,6 % des angewendeten Solanins als Solanidin erhalten.

Solanidin.

Das Ausgangsmaterial für die Gewinnung dieser Base bildeten die bei der Spaltung erhaltenen Salze.

Prozentische Zusammensetzung.

Zur Darstellung wurde wie folgt verfahren.

Das Sulfat trägt man nach dem Waschen mit kaltem Wasser unter beständigem Rühren in 15 proz. warmes Ammoniak ein. Die so erhaltene freie Base wurde dann zwecks Entfernung von anhaftendem Ammonsulfat gereinigt durch Lösen in 96 proz. Alkohol, Fällen der Lösung mit Ammoniak und Erkaltenlassen. Der Niederschlag gab nach dem Trocknen an der Luft und zweimaligem Umkristallisieren aus Äther fast rein weiße, glänzende Kristallnadeln vom Schmelzpunkt 207°.

Aus dem Chlorhydrat, dessen Salzsäuregehalt durch fast vollständige Hydrolyse nur 0,5 % betrug, wurde die Base durch Lösen in Alkohol, Fällen mit alkoholischer Kalilauge und Umkristallisieren aus Äther gewonnen.

Wie Versuche zeigten, sind die nach diesem Verfahren gewonnenen Nadeln um so reiner weiß, je geringer bei der Spaltung die Konzentration der Säure (der Einfluß der Schwefelsäure ist auch hier geringer wie der der Salzsäure) und je niedriger die Temperatur war, bei welcher diese erfolgte.

Analyse.

Kohlenstoffwasserstoffbestimmung:

I. 0,1544 g Substanz gaben 0,4546 g CO_2 und 0,1573 g H_2O
II. 0,1146 g Substanz gaben 0,3373 g CO_2 und 0,1106 g H_2O
III. 0,1254 g Substanz gaben 0,3697 g CO_2 und 0,1242 g H_2O

Stickstoffbestimmung nach Dumas:

IV. 0,2400 g Substanz gaben bei 20° und 714 mm 6,5 ccm N
V. 0,4824 g Substanz gaben bei 20° und 714,2 mm 13,3 ccm N

Gefunden:

I. C = 80,34 % H = 11,43 % —
II. C = 80,26 % H = 10,86 % —
III. C = 80,41 % H = 11,08 % —
IV. — — N = 2,9 %
V. — — N = 2,94 %

Mittelwert: C = 80,33 H = 11,12 % N = 2,92 %

Diese Werte entsprechen einer empirischen Formel $C_{32} H_{56} NO_2$, die 80,64 % C, 10,85 % H und 2,94 % N oder $C_{34} H_{57} NO_2$, die 80,54 % C, 11,43 % H und 2,8 % N enthält.

Um weiteren Aufschluß über die Formel zu erhalten, wurde die Molekulargewichtsbestimmung ausgeführt.

Molekulargewichtsbestimmung.

Das Molekulargewicht wurde aus der Gefrierpunktserniedrigung einer Lösung des Stoffes in Phenol, ausgeführt im Beckmannschen Apparate, berechnet.

Die Bestimmungen gaben folgende Werte:

0,541 g Substanz gaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,51 MG = 513,3,

0,684 g Substanz gaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,64 MG = 510,6.

Mittelwert aus diesen Bestimmungen MG = 511,95
Berechnet für $C_{34}H_{57}NO_2$ MG = 511,57
$C_{34}H_{58}NO_2$ MG = 512,46

Quantitative Bestimmung der bei der Spaltung des Solanins entstehenden Zucker.

Die Identifizierung und quantitative Bestimmung der Solaninzucker bedeutet einen wichtigen Fortschritt in der Kenntnis der Konstitution dieses Glukoalkaloids. Die bisherigen Forschungen haben nur den sicheren Nachweis von Galaktose und Rhamnose gebracht, daneben wurde von

Votoček noch die Existenz eines dritten Zuckers beobachtet, dessen sichere Identifizierung als Glukose indes nicht gelang. Quantitative Bestimmungen der Zucker wurden von Gmelin, Hilger und Martin, Firbas, Schulz vorgenommen. Diese bestanden ausschließlich in der Bestimmung des Reduktionsvermögens gegenüber Fehlingscher Lösung. Die Angaben darüber sind in jeder Hinsicht ungenau. Vor allem fehlen Angaben über die Ausführung der Bestimmung, der Isolierung, der Präparation, des Reinheitsgrades des Zuckers. Die Autoren begnügten sich lediglich damit, die gefundenen Reduktionswerte in Prozenten anzugeben und, mit Ausnahme von Firbas, den Zucker als Dextrose in Rechnung zu setzen. Die Angaben sind folgende: Gmelin 65,3 %, Hilger und Martin 36 %, Firbas 31,5 %, Schulz 42,4 % als Dextrose berechnet. Schulz bestimmte in dem isolierten Zucker daneben noch die Methylpentose zu 46,3—50,3 % nach dem Verfahren von Votoček.

Schon Firbas machte aber darauf aufmerksam, daß der Solaninzucker ein merklich schwächeres Reduktionsvermögen als Dextrose besitzt. Er hat deshalb nach den Angaben Wittmanns einen eigenen Reduktionsfaktor benutzt, doch wurden darüber keine näheren Angaben veröffentlicht.

Diese Tatsachen ließen den Versuch wertvoll erscheinen, hier einen tieferen, wenn möglich erschöpfenden Einblick zu bekommen.

Nach Firbas' Untersuchungen war es wahrscheinlich daß dem Solaninzucker ein besonderes Reduktionsvermögen zukommt. Dieses mußte, wofern bei der Spaltung des Solanins die drei Zucker Glukose, Galaktose, Rhamnose entstanden, identisch sein mit dem Reduktionsvermögen eines Gemisches der drei Zucker. Um hier Klarheit zu schaffen, war es nötig, zunächst das Verhalten an jedem hier in Betracht kommenden Zucker der Fehlingschen Lösung

gegenüber zu studieren und ebenso den Einfluß von Gemischen auf die Lösung zu untersuchen.

Zu diesem Zwecke bedurfte es eines Verfahrens der Kupferreduktion, welches unter stets genau wiederherstellbaren Bedingungen analytisch genaue Resultate lieferte. Folgende Methode erwies sich als geeignet.

Die Methode der Zuckerbestimmung.

Die Methode beruht auf der Allihnschen Arbeitsweise, mit einer hauptsächlichen Änderung in der Bestimmung des ausgefällten Kupfers.

Für die Methode waren folgende Lösungen notwendig:

I. Kupfersulfatlösung: 34,639 g kristallisiertes Kupfervitriol wurden zu 500 ccm in Wasser gelöst.

II. Seignettesalzlösung: 173 g Seignettesalz und 125 g festes Ätzkali werden in Wasser gelöst und die Lösung auf 500 ccm aufgefüllt.

Ein besonderes Augenmerk wurde bei der Herstellung der Lösungen auf die Reinheit der Reagenzien gerichtet.

Das Kupfervitriol wurde nach den Angaben von E. Schmidt[1]) gereinigt und dann nochmals umkristallisiert und die Kristalle an der Luft getrocknet.

Für die Seignettesalzlösung habe ich ein vor allen Dingen ammoniakfreies Salz verwendet.

Die Bestimmung selbst wurde in folgender Weise ausgeführt: 30 ccm Kupfersulfatlösung, 30 ccm Seignettesalzlösung, 60 ccm kohlensäurefreies Wasser und 25 ccm der zu bestimmenden Zuckerlösung werden in ein Jenaer, 300 ccm fassendes Becherglas gefüllt. Dieses setzt man dann in die Mitte eines lebhaft siedenden Wasserbades, wobei stets darauf zu achten ist, daß die Temperatur desselben durch die des nachfließenden kalten Wassers nicht beeinflußt wird. Die Mischung wird, nachdem sie genau

[1]) Pharmazeut. Chemie 4. Aufl. S. 946.

30 Minuten gekocht hat, sofort mit 130 ccm kalten Wassers versetzt.

Bisher haben nun fast alle Autoren das ausgeschiedene Kupferoxydul entweder als solches oder in Form von metallischem Kupfer bestimmt. Beide Verfahren erfordern einen besonderen Filtrierapparat, dessen Präparation vor und nach der Filtration nicht unbeträchtliche Zeit und Arbeit in Anspruch nimmt. Dieser Übelstand wird sofort behoben, wenn man das gefällte Kupfer zur Lösung bringt und dann elektrolytisch niederschlägt.

Es bewährte sich hierbei folgende Arbeitsweise als die zweckmäßigste.

Nach der Ausfällung wird das ausgeschiedene Kupferoxydul mit Hilfe der Saugpumpe durch ein Schleichsches Filter Nr. 575 von 9 cm Durchmesser filtriert, mit der Vorsicht, daß das Oxydul stets von Flüssigkeit bedeckt bleibt. Es ist zweckmäßig, den oberen Rand des Filters an den gegenüberliegenden Faltstellen etwas nach innen umzubiegen, um das Emporsaugen des feinstverteilten Kupferoxyduls an den Trichter zu vermeiden. Das Filtrieren samt dem Auswaschen dauert 30—60 Minuten. Die Hauptmenge des Kupferoxyduls wird dann vom Filter mit wenig Wasser in eine gewogene Platinschale gespritzt und der Rest mit 3 ccm konzentrierter Salpetersäure vom Filter gelöst, welche zuvor zum Ausspülen des Becherglases verwendet worden ist. Die Lösungen werden ebenfalls in die Platinschale gegossen. Dabei scheidet sich stets sofort etwas metallisches Kupfer auf dem Platin und dem Oxydul nieder. Dieses wird samt dem noch vorhandenen Oxydul durch gelindes Erwärmen sorgfältig gelöst, das Filter sodann mit heißem Wasser nachgewaschen und das Volumen der Flüssigkeit auf 125 ccm ergänzt.

Nach Zusatz von 3 ccm 96 proz. Alkohol erfolgte die Elektrolyse in der gewöhnlichen Weise. Am zweckmäßigsten ist die Anwendung einer rotierenden Scheiben-

anode, weil dann die quantitative Abscheidung bei einer Tourenzahl von 800 Umdrehungen in der Minute und 8,5 Volt bei einer Temperatur von 90° in 20—25 Minuten gelingt. Sollte sich das Kupfer nicht sofort schön metallisch abscheiden, so setzt man vorsichtig noch etwas konzentrierte Salpetersäure zu.

Nach Beendigung der Elektrolyse wird die Schale ohne Unterbrechung des Stromes ausgewaschen und mit Alkohol nachgespült. Die letzten Reste desselben werden dann vorsichtig abgebrannt und die heiße Schale rasch in einen Exsikkator gegeben.

Die Versuche wurden mit einer stets frisch bereiteten 0,5 proz. Lösung von Glukose, Galaktose und Rhamnose bezw. Gemengen davon vorgenommen. Hierbei wurde jedesmal die entsprechende Zahl Kubikzentimeter der Lösung mit Wasser zu 25 ccm ergänzt, so daß Zuckerlösungen von wechselndem Prozentgehalte erhalten wurden.

Die Resultate befinden sich in nachfolgenden Tabellen. Die Tab. 1 enthält die Werte der Glukose, Tab. 2 diejenigen der Galaktose und Tab. 3 diejenigen der Rhamnose. In Tab. 4 werden die Resultate einer Mischung an molekularen Mengen der drei Zuckerarten mitgeteilt. Dieses Mengenverhältnis habe ich deswegen gewählt, weil, wie später angeführte Untersuchungen zeigen, nur dieses für die Zuckerspaltung des Solanins in Betracht kommt.

In Tab. 5 befindet sich eine Zusammenstellung der Resultate aller drei Zuckerarten und der Mischung.

Tabelle 1.

Glukose.

mg Glukose	%-Gehalt	Erhaltene mg Kupfer I.	II.	III.	IV.	Erhaltener Mittelwert
100	0,4	211,4	211,3	211,5	211,4	211,4
75	0,3	161,0	161,1	—	—	161,05
50	0,2	110,4	110,4	—	—	110,4
37,5	0,15	84,0	84,2	—	—	84,1
25,0	0,1	59,3	59,0	—	—	59,2
12,5	0,05	33,6	33,5	—	—	33,5

Tabelle 2.

Galaktose.

mg Galaktose	%-Gehalt	Erhaltene mg Kupfer I.	II.	III.	IV.	Erhaltener Mittelwert
100	0,4	188,7	188,6	—	—	188,7
75	0,3	142,6	142,5	—	—	142,6
50	0,2	96,7	—	—	—	96,7
37,5	0,15	72,0	72,1	—	—	72,1
25,0	0,1	50,0	49,8	—	—	49,9
12,5	0,05	27,0	26,9	27,1	—	27,1

Tabelle 3.

Rhamnose.

mg Rhamnose	%-Gehalt	Erhaltene mg Kupfer I.	II.	III.	IV.	Erhaltener Mittelwert
100	0,4	182,5	182,1	182,2	—	182,3
75	0,3	137,9	138,0	—	—	138,0
50	0,2	96,7	96,6	—	—	96,7
37,5	0,15	70,9	71,2	—	—	71,1
25,0	0,1	48,3	49,0	47,8	—	48,7
12,5	0,05	23,0	22,1	22,0	—	22,3

Tabelle 4.

Gemisch von Glukose, Galaktose, Rhamnose.

mg des Gemisches	%-Gehalt	Erhaltene mg Kupfer I.	II.	III.	IV.	Erhaltener Mittelwert
104,8	0,42	201,9	202,0	—	—	202,0
100,0	0,4	192,4	192,8	—	—	192,6
78,6	0,314	156,5	—	—	—	156,5
75,0	0,3	149,3	149,4	—	—	149,4
52,4	0,2096	110,6	—	—	—	110,6
50,0	0,2	105,5	105,8	—	—	105,7
39,3	0,1572	83,0	—	—	—	83,0
37,5	0,15	79,0	79,3	—	—	79,2
26,2	0,1048	54,1	—	—	—	54,1
25,0	0,1	50,9	51,3	—	—	51,1
12,5	0,05	28,3	28,0	28,1	—	28,2

Tabelle 5.

mg Zucker	%-Gehalt der Zuckerlösung	Erhaltene mg Kupfer bei			
		Glukose	Galaktose	Rhamnose	Gemisch
100	0,4	211,4	188,7	182,3	192,6
75	0,3	160,9	142,6	138,0	149,4
50	0,2	110,4	96,7	93,4	105,7
37,5	0,15	84,1	72,1	71,1	79,2
25,0	0,1	59,1	49,9	48,7	51,1
12,5	0,05	33,6	27,1	22,3	28,2

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, sind die Kupferwerte der drei Zucker deutlich voneinander verschieden. Glukose zeigt die höchsten und Rhamnose hat die niedrigsten Werte. Die Werte der Galaktose liegen in der Mitte. Die Werte des Gemisches liegen zwischen denen der Glukose und Galaktose nahe an letzterer; die Werte des Gemisches sind somit nicht die Summe der einzelnen Kupferwerte.

Die Bestimmung der bei der Spaltung des Solanins entstehenden Zuckerarten.

Bei der hydrolytischen Spaltung des Solanins entstehen, wie schon erwähnt, neben Solanidin die drei Zuckerarten Glukose, Galaktose und Rhamnose.

Um einen Einblick in die Mengenverhältnisse der entstehenden Zucker zu erhalten, läßt sich bei der Spaltung nur, wie des näheren im theoretischen Teile[1]) ausgeführt ist, ihr Reduktionsvermögen benutzen, und zwar verfuhr ich auf Grund der im vorigen Kapitel niedergelegten Erfahrungen folgendermaßen:

Die quantitative Bestimmung der Solaninzucker erfolgte in einer 1 proz. Lösung von trockenem Solanin in ungefähr 2 proz. Salzsäure.

[1]) s. S. 13 u. S. 4 ff.

Diese Lösung wurde in Anteilen von je 20 ccm durch vorsichtiges, 30 Minuten langes Erhitzen unter den Bedingungen der oben angegebenen Methode[1]) in Solanidinchlorhydrat und Zucker gespalten. Eine Zersetzung der sich bildenden Zucker findet nicht statt, denn ein Auftreten von Furfurol ließ sich bei dieser Behandlung mittels Anilinacetatpapier niemals nachweisen. Nach dem Erkalten wurde sodann das Solanidinchlorhydrat durch einen Goochtiegel abfiltriert und nach dem Waschen mit destilliertem Wasser bei 20° getrocknet. Die Waschwässer wurden mit der Zuckerlauge vereinigt. Diese enthielt außer Zucker noch gelöstes Solanidin und unzersetztes Solanin. Die Basen fällte ich nun unter Eiskühlung mit Natronlauge und saugte die erhaltene gelatinöse Masse rasch durch ein gehärtetes Filter ab. Dieses wurde dann ebenfalls mit eiskaltem Wasser in kleinen Anteilen gewaschen, wobei die Vorsicht anzuwenden war, daß die Menge des Waschwassers und der Zuckerlösung nicht mehr als 85 ccm betrug. Die so erhaltene Zuckerlösung wurde mit 60 ccm eines frisch hergestellten Fehlingschen Gemisches versetzt und nach der im vorigen Abschnitt beschriebenen Methode weiter behandelt.

Es galt nun auch noch aus dem auf dem Filter befindlichen, abgeschiedenen Basengemenge das Solanin und Solanidin zu trennen und beide Basen quantitativ zu bestimmen. Dies gelang durch dreimaliges Ausschütteln der salzsauren Lösung mit einem Chloroform-Äthergemisch (3 Teile Chloroform + 1 Teil Äther) und hierauf Alkalischmachen durch Ammoniak und nochmaliges Ausschütteln der angewärmten Lösung mit heißem Amylalkohol. Die erhaltenen Lösungen wurden dann zunächst in einem Fraktionskölbchen zu einem kleinen Volumen eingedampft, worauf diese konzentrierte Flüssigkeit in gewogene Glasschalen

[1]) s. S. 24.

gegeben und die Rückstände im Vakuumapparat getrocknet wurden. Die Äther-Chloroformlösung enthielt das bei der Behandlung mit Salzsäure nicht ausgefallene Solanidin, der Amylalkohol das unzersetzt gebliebene Solanin. Dabei fielen die für letzteres gefundenen Werte stets höher aus, als sich nach der weiter unten aufgestellten Formel berechnen ließ. Sie betrugen nahezu das Doppelte des erwarteten Wertes. Es zeigte sich durch Kontrollproben, daß dies seine Ursache in der Gegenwart von Ammoniumchlorid hatte, welches in den Amylalkohol übergegangen war. Die Menge desselben konnte nach dem Abdampfen des Amylalkohols titrimetrisch mit Silbernitrat nach Volhard bestimmt werden.

Die erhaltenen Werte sind aus folgender Tabelle ersichtlich.

In Rubr. 1 befindet sich hier die Menge des angewendeten Solanins, in Rubr. 2 die bei der Zuckerbestimmung erhaltene Kupfermenge, in Rubr. 3 die aus dem Kupfer berechnete Zuckermenge.

Eine hydrolytische Spaltung des Solanins mußte bei der Richtigkeit der aufgestellten Formel in folgender Weise verlaufen:

$$\underset{\text{Solanin}}{C_{52}H_{91}NO_{18}} + H_2O = \underset{\text{Solanidin}}{C_{34}H_{57}NO_2} + \underset{\text{Glukose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Galaktose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Rhamnose}}{C_6H_{12}O_5}$$

Die Umsetzung erfolgt aber, wie wir früher gesehen haben, nicht quantitativ. Ein Teil desselben wird unter den angegebenen Bedingungen unzersetzt bleiben.

Wenn wir nun unter Zugrundelegung dieser Umsetzungsgleichung aus der mittels des Kupfers berechneten Zuckermenge, welche darnach aus gleichen Molekülen Glukose, Galaktose und Rhamnose besteht, berechnet, wieviel Solanin sich hydrolytisch gespalten hat, so muß dieser Wert bei der Richtigkeit obiger Formel mit dem experimentell wieder-

gefundenen Werte übereinstimmen. Die so berechnete Menge des unzersetzten Solanins befindet sich in der Rubr. 5, die experimentell wiedergefundenen Mengen des unzersetzten Solanins in der Rubr. 6. Auf gleiche Weise läßt sich aus dem Zucker nach dieser Gleichung die entstandene Solanidinmenge berechnen. Die Werte befinden sich in der Rubr. 7, die durch Wägung gefundenen Solanidinmengen endlich sind in Rubr. 8 angegeben.

Tabelle 6.

Angewandtes Solanin in mg	Gefälltes Kupfer	Zucker berechnet	Zersetztes Solanin	Unzersetztes Solanin berechnet	Unzersetztes Solanin gefunden	Solanidin berechnet	Solanidin gefunden
200	166,3	83,5	162,1	37,9	37,8	81,4	80,8
200	166,5	83,6	162,3	36,7	36,5	81,5	80,6
250	179,0	99,6	193,3	56,7	56,8	97,1	96,8
250	180,2	99,7	193,5	56,5	56,5	97,2	97,5

Wenn wir die Werte in der Tabelle vergleichen, besonders die für unzersetztes Solanin und für das entstandene Solanidin berechneten und experimentell gefundenen, so zeigt sich eine gute Übereinstimmung dieser Werte und daraus ergibt sich mit Sicherheit, daß die oben angeführte Umsetzungsgleichung, die ja für die Berechnung zugrunde gelegt wurde, richtig sein muß.

Ganz besonders wichtig ist dieses deswegen, weil sich daraus ergibt, daß tatsächlich bei der Spaltung des Solanins je 1 Mol. Glukose, Galaktose und Rhamnose entsteht. Die Richtigkeit dieser Annahme wird noch dadurch bestätigt, daß ich eine Reihe orientierender Versuche ausführte als Ergänzung der Tab. 4, wobei ich das Mischungsverhältnis dieser drei Zuckerarten verschieden variierte. Die dabei erhaltenen Kupfermengen fielen vollständig aus der Reihe der in Tab. 4 angegebenen Zahlen heraus und zeigten absolut keine Proportionalität.

Über das vermeintliche Diäthylsolanin.

Nach Moitessier[1]) bildet Solanin eine Diäthylverbindung von der Formel $C_{46}H_{39}NO_{14} = C_{42}H_{34}(C_4H_5)NO_{14}$, welche eine weiße, anscheinend amorphe Masse bildet, die sich aber unter dem Mikroskop als aus verfilzten Kristallen zusammengesetzt zeigen soll. Nach O. Gmelin[2]) wirkt jedoch Äthyljodid auf Solanin nicht ein. Es erschien deshalb von Interesse, diese Versuche nachzuprüfen, um hier Klarheit zu schaffen.

Zu diesem Zwecke wurde 1 g Solanin in einer Mischung von 10 g 96 proz. Alkohol und 2 g frisch dargestelltem Jodäthyl gelöst und die Lösung sodann im Bombenrohr 3 Stunden auf 120° erhitzt. Es bildete sich eine rotbraune Flüssigkeit, welche mit wäßrigem Ammoniak gefällt einen schwach bräunlichen, gallertigen Niederschlag lieferte. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol und Fällen mit Ammoniak erschien er gelblichweiß und bei längerem Stehen kristallinisch. Beim Lösen in Äther hinterblieb bei allen Versuchen eine geringe Menge Solanicin, welches durch seine Unlöslichkeit in Äther und das Verhalten beim Schmelzen identifiziert wurde, die Ätherlösung selbst hinterließ beim Verdunsten einen amorphen, fast farblosen Rückstand, welcher durch Lösen in 80 proz. Alkohol in größeren Kristallen erhalten werden konnte, welche sich unter dem Mikroskope als identisch mit denen des Solanins erwiesen. Die Reaktionen und das Verhalten beim Schmelzen entsprachen ebenfalls denen des Solanins.

Diese Versuche wurden nochmals wiederholt, auch die Konzentration der einzelnen Komponenten variiert und die Zeit der Einwirkung verschieden gewählt, aber in allen Fällen blieb das Resultat das erwähnte negative.

---

[1]) Liebigs Jahresber. 1856. 547; Compt. rend. XLIII. 978—981; Ann. Chem. et Pharm. CI. 368.

[2]) Liebigs Annalen 110. 175.

Beim Erhöhen der Konzentration des Jodäthyl bildet sich ganz besonders viel Solanicin, wahrscheinlich durch die Entstehung größerer Mengen Jodwasserstoffs.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß unter den von Moitessier angegebenen Bedingungen eine Anlagerung einer Äthylgruppe nicht stattfindet, daß hierbei vielmehr das Solanin, wie auch Gmelin gefunden, in der Hauptsache unverändert bleibt. Daneben findet, wie ich konstatieren konnte, in geringem Maßstabe sogar eine Spaltung in Solanidin und Zuckerarten ein, mit nachfolgender Veränderung des Solanidins zu Solanicin.

Das Verhalten des Solanins beim Acetylieren.

Hilger will durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Solanin ein Hexaacetylprodukt erhalten haben. Es war nun von ganz besonderem Interesse dies nachzuprüfen, weil nach unserer Formel die Bildung eines solchen Stoffes unwahrscheinlich erschien. Auch war es wichtig zu wissen, ob vielleicht andere Acetylprodukte erhalten werden könnten.

Es wurde zu diesem Zwecke zunächst nach den Angaben Hilgers[1]) vorgegangen:

2 g Solanin wurden mit 20 ccm Essigsäureanhydrid im Bombenrohr 3 Stunden auf 160° erhitzt. Es bildete sich eine rotbraune Flüssigkeit, welche, in 500 ccm Wasser gegossen, einen braunen Niederschlag abschied. Dieser wurde nach der Klärung abgesaugt. Es wurden so ca. 0,5 g eines schokoladenbraunen Rückstandes erhalten, welcher sich in Alkohol und Äther löste. Die Lösung in Alkohol gab beim Fällen mit Wasser einen braunen Niederschlag. Das Filtrat lieferte beim Verdunsten sehr geringe Mengen eines weißen Rückstandes, welcher sich nach dem Trocknen bei 100° durch seine Kristallform und durch sein Verhalten beim Schmelzen als unverändertes Solanin erwies.

[1]) loc. cit.

Aus dem braunen Rückstande, der nach Hilger das Acetylderivat hätte enthalten müssen, konnte mit Äther nur eine gelbe, gummiartige Masse vom Schmelzpunkt 280° herausgelöst werden, aus der in keiner Weise ein kristallisierbares Produkt erhalten werden konnte. Auch ließ sich beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge keine Essigsäure abspalten. Die Prüfung auf Essigsäure wurde mittels der Kakodylreaktion ausgeführt.

Auch andere Acetylierungsversuche des Solanins bei niederer Temperatur und mit Änderung der Konzentration ergaben niemals Produkte, die eine Acetylgruppe enthielten.

Aus dem Gesagten geht hervor, daß mit Essigsäureanhydrid, besonders unter den von Hilger angegebenen Bedingungen, kein Acetylprodukt erhalten werden kann. Es tritt vielmehr hier zunächst eine Spaltung in Solanidin und Zucker ein, und ersteres erleidet eine weitere Veränderung, es bildet sich wahrscheinlich durch Wasserentziehung Solanicin.

Auch wurden noch folgende Acetylierungsversuche angestellt, die zum Teil ganz interessante Ergebnisse hatten, aber in keinem Falle wurden Acetylderivate erhalten.

Es wurde versucht, Solanin mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von Zinkchlorid analog den Zuckern[1]) zu acetylieren, indem das bei 100° getrocknete Solanin in frisch hergestelltes, kochendes Essigsäureanhydrid unter Zusatz von wenig Zinkchlorid als Katalysator eingetragen wurde. Das Solanin ging mit gelbbrauner Farbe in Lösung, zugleich trat grüne Fluoreszenz auf. Das Produkt in Wasser gegossen, gab keine Ausscheidung, dagegen blieb die gelbe Farbe und Fluoreszenz bestehen.

Versuche mit reinem Solanidin zeigten, daß dieser Stoff unter denselben Bedingungen ebenfalls grüne Fluoreszenz gab. Bei längerem Erhitzen änderte sich die

---

[1]) E. Erwig u. W. König B. 22 (1889) 1464—1465.

gelbe Farbe der Lösung nach Rotbraun, wobei die Fluoreszenz noch deutlicher zutage trat. Hieraus ist zu schließen, daß bei der Einwirkung des Anhydrids auf Solanin zunächst Solanidin entsteht. Die Fluoreszenz blieb auch bestehen nach dem Neutralisieren mit Natriumbikarbonat. Beim Ausschütteln mit Benzol verschwand die gelbe Farbe, die Lösung behielt aber noch deutliche Fluoreszenz in Blaugrün. Aus der Benzollösung ließ sich beim Verdunsten eine amorphe, gelbe Masse gewinnen mit dem Schmelzpunkt 280°, die wahrscheinlich in der Hauptsache aus Solanicin[1]) bestand.

Weitere Versuche, Solanin zu acetylieren mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat im Wasserbade, ferner mit reinem Essigsäureanhydrid, blieben ohne Resultat, es hinterblieb nur amorphes Solanin, welches sich, in Chloroform gelöst, beim langsamen Verdunsten desselben im Reagenzglase kristallisieren ließ.

Die Einwirkung wasserentziehender Mittel auf das Solanidin.

Wie die Acetylierungsversuche zeigten, gelingt es sehr leicht, Solanidin durch Wasserentziehung zu verändern.

Diese Beobachtung führte dazu, eine Reihe wasserentziehender Mittel auf das Solanidin einwirken zu lassen und die erhaltenen Produkte zu untersuchen.

Zunächst wurde die Einwirkung von konzentrierter Salzsäure studiert, und zwar ging ich zunächst von reinem Solanin aus, wie dies schon von Zwenger und Kind[2]) geschah, die allein bis jetzt über diesen Stoff gearbeitet haben. Diese beiden Autoren geben an, daß bei diesem Prozeß außer Zuckerarten zwei neue Basen entstehen.

---

[1]) s. S. 40f.

[2]) Liebigs Annalen 123. (1865) 341.

Als Arbeitsweise geben sie folgendes an: Lösung von Solanin in konzentrierter Salzsäure und ungefähr fünftägiges Stehenlassen.

Die Wiederholung des Versuches stieß gleich im Anfang auf Schwierigkeiten; es gelang nicht, Solanin durch einfaches Anschütteln in Lösung zu bringen. Die Einwirkung der Salzsäure, erkenntlich durch eintretende Trübung, erfolgt noch bevor alles Solanin in Lösung gegangen ist. Es mußte deshalb Solanin rasch durch Anreiben in Lösung gebracht werden. Der weitere Verlauf der Reaktion zeigte dann folgendes Bild: Die hellrote Lösung trübte sich sehr bald und änderte langsam die Farbe nach Rotbraun, gleichzeitig erschien grüne Fluoreszenz. Nach zwei Tagen verdichtete sich diese Trübung zu einem schleimigen Niederschlag, welche anfangs gelb, bei längerem Stehen aber schokoladenbraun gefärbt war.

Wie Versuche zeigten, tritt diese dunkle Fällung sofort beim Erhitzen ein, dieses Verfahren läßt sich aber zur Spaltung nicht anwenden, weil hierbei auch Verharzung der Zucker eintritt. Der schokoladenbraune Niederschlag soll nach Zwenger und Kind die salzsaure Verbindung der neuen Basen darstellen. Aus der alkoholischen Lösung erhalten sie dann die freien Basen dnrch Ammoniak als gelatinöse, gelbe Masse. Ich bin in derselben Weise vorgegangen und habe ebenfalls das gelatinöse Produkt erhalten, das die Basen enthalten soll.

Die beiden Basen lassen sich durch Äther trennen, worin sich nur eine mit gelber Farbe löst, während die andere ungelöst bleibt. Diese schwerlösliche Base nannten Zwenger und Kind Solanicin, während sie die in Äther lösliche lediglich für verunreinigtes Solanidin hielten.

Über dieses Solanicin ist folgendes zu sagen: Das gefällte und getrocknete Solanicin stellt eine amorphe, hellgelb gefärbte, spröde Masse dar, schwer löslich in Äther und Wasser, leichter in Weingeist. Aus der ätherischen

Lösung, die kaum gefärbt erscheint, scheidet sich das Solanicin in kristallinischen, schwach gelblich gefärbten Flocken ab, ebenso aus Essigäther; beim sehr langsamen Verdunsten dagegen erhält man es in kleinen feinen Nadeln.

Die zweite in Äther leicht lösliche Base wurde beim Verdunsten des Äthers als eine durchscheinende, harzartige, gelbe Masse erhalten, welche beim Übergießen mit wenig Äther das als Verunreinigung darin befindliche Solanicin ungelöst zurückließ.

Unter keiner Bedingung kann dieser Stoff kristallisiert erhalten werden. Er verliert nach dem Trocknen bei höherer Temperatur die Eigenschaft, sich in Äther zu lösen, erhält aber dafür die Fähigkeit, in Alkohol löslicher zu werden.

Wie eigene Versuche zeigten, gelingt es, diese Base noch dadurch zu reinigen, daß man sie in Benzol löst, wodurch mit in Lösung gegangenes Solanidin entfernt wird.

Beim Schmelzen zeigt der erhaltene Stoff dann dasselbe Verhalten wie Solanicin, er schmilzt ebenfalls bei 280° zu einer rotbraunen Masse. Mit Mandelins Reagens (auf Solanidin) reagiert er nicht. Mit Alkoholschwefelsäure gibt er wie Solanicin Braunfärbung.

Beide Stoffe wurden der Elementaranalyse unterworfen und hierbei folgende Resultate erhalten:

I. Die ätherunlösliche Base = Solanicin:

0,1120 g angewandte Substanz gaben 0,3391 g CO_2 und 0,1091 g H_2O.

0,2473 g angewandte Substanz gaben nach Dumas bei 18° und 714 mm 6,94 ccm N

entsprechend: 82,57 % C, 10,9 % H, 3,04 % N.

II. Die ätherlösliche Base:

0,1011 g Substanz gaben 0,3036 g CO_2, entsprechend 81,98 % C und 0,0974 g H_2O, entsprechend 10,79 % H.

0,1543 g Substanz gaben 0,4629 g CO_2, entsprechend 81,81 % C und 0,1452 g H_2O, entsprechend 10,54 % H.

Bei der Analyse der beiden Stoffe zeigte sich also gegenüber dem Solanidin ein Zuwachs im Kohlenstoffgehalt, besonders deutlich beim Solanicin.

Die Ausbeute an Solanicin war gering.

Es kommt dies, wie auch Zwenger und Kind fanden, daher, daß sich bei der Einwirkung von Salzsäure auf Solanin sofort das schwerlösliche salzsaure Salz des Solanidins bildet, das teilweise dadurch der Reaktion entzogen wird.

Weitere Versuche zeigten nun, daß außer den vorher angegebenen Stoffen: Essigsäure + Zinkchlorid, Jodwasserstoff und konzentrierte Salzsäure, auch Schwefelsäure, Oxalsäure, mit besterAusbeute aber Phosphorpentoxyd bei der Einwirkung auf Solanidin Solanicin ergeben.

Auch Phosphorsäure bewirkt die Bildung von Solanicin aus Solanidin. Der Verlauf dieser Reaktion bietet einige interessante Punkte und soll deshalb näher ausgeführt werden.

Die zweckmäßigste Arbeitsweise hierbei war folgende: 3 g Solanidin wurden in einer Schale mit Phosphorsäure übergossen und langsam erwärmt. Zunächst löste sich die Base auf. Allmählich wurde durch Verdampfen des Wassers die Phosphorsäure konzentriert und die Reaktion begann. Zunächst färbte sich die Lösung gelb und an den trockenen Rändern der Schale sehr schön rot. Es wurde so lange mit dem Eindampfen fortgefahren, bis die Lösung gleichmäßig rotbraun war und deutliche Fluoreszenz in Grün erschien. Es traten hier dieselben Erscheinungen auf, wie sie bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Zinkchlorid [1]) erhalten wurden, nur verläuft die Reaktion hier langsamer. Die Fluoreszenz blieb auch beim Verdünnen mit Wasser bestehen. Diese Lösung wurde mit Ammoniak versetzt, ein gelber, gelatinöser Niederschlag entstand. Derselbe löste sich leicht in Essigsäure. Aus dieser Lösung

[1]) s. S. 38.

fällen Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure gelbe Niederschläge. Der gelatinöse Niederschlag wurde sodann mit Äther[1]) in Solanicin und den ätherlöslichen Stoff getrennt.

I. Solanicin:

0,1482 g Substanz gaben 0,4493 g CO_2 und 0,1449 g H_2O entsprechend 82,73 % C und 10,94 % H

II. Die ätherlösliche Base:

0,1005 g Substanz gaben 0,3001 g CO_2 und 0,0953 g H_2O entsprechend 81,94 % C und 10,61 % H

0,9862 g Substanz neutralisiert 20,4 ccm $\frac{n}{10}$ HCl entsprechend 2,86 %.

Die Ausbeute an Solanicin hängt von der Konzentration der Phosphorsäure ab, eine höhere Konzentration ergibt mehr Solanicin.

Vorstehende Versuche bestätigen die Annahme von Zwenger und Kind, daß es sich bei der Solanicinbildung um Wasserabspaltung des Solanidins handle. Und zwar muß die Solanicinbildung nach folgender Gleichung verlaufen:

$$C_{34}H_{57}NO_2 = C_{34}H_{55}NO + H_2O.$$

Die daraus sich ergebende Solanicinformel hat folgende prozentische Zusammensetzung: 82,69 % C, 11,24 % H und 2,84 % N, welche mit den von mir gefundenen Werten befriedigend übereinstimmen.

Berechnet für die Formel $C_{34}H_{55}NO$:	Gefunden:	
	I.	II.
C = 82,69 %	82,57 %	82,73 %
H = 11,24 %	10,9 %	10,94 %
N = 2,84 %	3,04 %	—

In bezug auf die ätherlösliche Base läßt sich nach den Analysen behaupten, daß sie ein Kondensationsprodukt des Solanidins darstellt, entstanden durch Austritt von 1 Mol.

[1]) s. S. 40 f.

Wasser aus mehr als 1 Mol. Solanidin, wie dies auch von Wright und seinen Schülern[1]) beim Morphin konstatiert wurde. Das Solanicin würde bei diesem Vergleich dem Apomorphin entsprechen, während die ätherlösliche Base mit der Zusammensetzung C 81,95 %, H 10,7 %, N 2,86 % ein Zwischenprodukt bei der Entstehung des Solanicin darstellt.

Solanin-Phytosterid.

Durch A. Windaus[2]) ist die Fällbarkeit des Solanin durch Cholesterin festgestellt. Wie nun eigene Versuche zeigten, gelingt es auch sehr leicht eine Umsetzung zwischen Solanin und Phytosterin zu erzielen. Man braucht nur alkoholische Lösungen der beiden Substanzen zusammenzugießen und man erhält sofort deutliche Trübung, nach 24 stündigem Stehen bildete sich ein farbloser Niederschlag.

Für die Darstellung verwendet man am besten eine Lösung von 1 g Solanin in 150 ccm 80 proz. Alkohol und eine Lösung von 0,5 g Sitosterin in 50 ccm 90 proz. Alkohol und mischt beide. Die Anwendung heißer Lösungen hat sich als wenig vorteilhaft erwiesen, da sich dann ein sehr voluminöser Niederschlag bildet, der sich nur langsam abscheidet. Nach dem Absitzen wird der Niederschlag abfiltriert, mit wenig Alkohol gewaschen und getrocknet. Der Niederschlag erschien mikrokristallinisch; er ist unlöslich in Wasser, schwerer löslich in Alkohol, leichter löslich in Äther.

Die im Vakuumtrockenapparat getrocknete Verbindung wurde der Elementaranalyse unterworfen:

Analyse:

0,1085 g Substanz gaben 0,2677 g CO_2 und 0,0964 g H_2O.

---

[1]) Ber. d. Dtsch. Chem. Gesellsch. 5. 336, 538 u. 1109—1111, 6. 828.
[2]) Ber. d. Dtsch. Chem. Gesellsch. 42. 238—246.

Berechnet für $C_{79}H_{137}NO_{19}$:	Gefunden:
C = 67,52 %	C = 67,3 %
H = 9,84 %	H = 9,94 %
N = 0,997 %	—

Aus diesen Analysenergebnissen geht hervor, daß sich hier ein normales Additionsprodukt von Sitosterin und Solanin bildet:

$$C_{27}H_{46}O + C_{52}H_{91}NO_{18} = C_{79}H_{137}NO_{19}.$$

Untersuchung der Droge „Palo Natri" mit besonderer Berücksichtigung ihres Solaningehaltes.

Der sogen. „Natri" ist nach F. Ramdohr und F. W. Neger[1]) eines der beliebtesten und mit bemerkenswertem Erfolge angewendeten Mittel der chilenischen Volksmedizin, unter welchem Namen man in Chile hauptsächlich die folgenden drei Solanumarten zusammenfaßt:

Solan. crispum Ruiz et Pavon
„ gayan. Remy
„ tomatillo Remy.

Es gelang mir, von der Firma Caesar & Loretz in Halle ein größeres Quantum dieser Droge zu erhalten.

Ich habe sie nach dem Verfahren von L. Rosenthaler[2]) einer systematischen Untersuchung unterworfen. Es wurden hierzu 500 g der grob gepulverten Droge in Arbeit genommen. Die Extraktion erfolgte im Perkolator, und zwar wurden als Extraktionsmittel nacheinander verwendet Petroläther vom Siedepunkt 35—40°, absoluter Äther, Chloroform, absoluter Weingeist, kaltes und heißes destilliertes Wasser, endlich kalte 2 proz. wäßrige Salzsäure. Die weitere Behandlung der einzelnen Auszüge

---

[1]) Pharmazeut. Zentralhalle 39. (1898) 521.

[2]) L. Rosenthaler, Grundzüge der chemischen Pflanzenuntersuchung (Verlag von Julius Springer, Berlin).

erfolgte nach den Angaben Rosenthalers; besonderes Augenmerk wurde hierbei den Alkaloiden und Glykosiden zugewendet. Außer Solanin fand sich kein weiteres Alkaloid vor, daneben konnte noch isoliert werden Fett, reichliche Mengen eines alkohollöslichen, mit Äther fällbaren Harzes, ferner geringe Mengen eines eisengrünenden Gerbstoffes, Bitterstoff, eine Säure, welche sich in Alkalikarbonatlösung mit blutroter Farbe löste, ferner Äpfelsäure und Oxalsäure, und zwar betrug der Fettgehalt ungefähr 2,4 %, der Harzgehalt ungefähr 1 %. Die Menge des vorhandenen Bitterstoffs, des Gerbstoffs, der Äpfelsäure und Oxalsäure waren unwesentlich.

Der wichtigste Bestandteil war das Solanin, das sich im Chloroformauszug vorfand. Aus diesem schied es sich nach dem Konzentrieren und sehr langsamen Verdunsten der letzten Anteile, welches durch Verwendung eines hohen, lose verschlossenen Erlenmeyerkolbens erreicht wurde, in langen prismatischen Nadeln als gelbgrüner Rückstand ab. Aus demselben wurde das Solanin dann isoliert durch Extraktion mit 2 proz., wäßriger Schwefelsäure und Fällen der Lösung mit verdünnter Natronlauge. Der erhaltene gallertartige Niederschlag wurde im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure getrocknet. Von den anhaftenden Fettspuren konnte der Niederschlag durch Extraktion mit Petroläther im Soxhletschen Extraktionsapparate befreit werden. Endlich wurde er in 85 proz. Alkohol gelöst und durch vorsichtigen Zusatz von Wasser gefällt. Es schieden sich kleine, nadelförmige, seidenglänzende, meist ineinander zu Rosetten verfilzte Kristalle ab.

Für die Darstellung größerer Mengen Solanin aus der Droge ließ sich dieses Verfahren wegen der großen Menge Petroläther und Chloroform, die dabei nötig sind, nicht anwenden, auch eine Extraktion mittels Alkohol war wegen des darin leicht löslichen Harzes nicht empfehlenswert.

Ich verfuhr daher auf folgende Weise. Die Droge

wurde mit 3 proz. Schwefelsäure erschöpft. Aus der sauren Lösung gewann ich dann das Solanin durch Fällen mit Natronlauge, Extraktion des getrockneten Niederschlages mit Petroläther im Soxhletapparat, Lösen in Alkohol und Fällen des Solanins durch Wasser. Das erhaltene Produkt wurde aus heißem, 80 proz. Alkohol umkristallisiert. Die Ausbeute betrug 0,4 ‰.

Die Anwendung von Essigsäure, wie sie F. v. Morgenstern[1]) zur Gewinnung des Solanins aus den Kartoffelkeimen verwendet, erwies sich als nicht brauchbar.

Das Solanin von Palo Natri.

Das isolierte Solanin war daraufhin zu untersuchen, ob es mit dem aus Kartoffelkeimen hergestellten Solanin identisch war oder sich in charakteristischen Eigenschaften unterschied.

Folgende Reaktionen traten mit dem Palo-Natri-Solanin ein:

Beim Übergießen mit Mandelins Reagens[2]) (frisch bereitete Lösung von 1 Teil vanadinsaurem Ammonium in 2000 Teilen konzentrierter Schwefelsäure 1,84) färbte es sich sofort orange, dann rot und nach einigen Stunden violett.

Bei der gleichen Behandlung mit Selenschwefelsäure[3]) (0,3 g selensaures Natrium + 8 ccm Wasser + 6 ccm konzentrierter Schwefelsäure) wird das Gemisch schön himbeerrot.

Alkoholschwefelsäure[4]) (9 Vol. absoluten Alkohols + 6 Vol. konzentrierter Schwefelsäure) erzeugte eine rosarote, bei Zusatz von mehr Solanin kirschrote Färbung.

---

[1]) Landw. Versuchsstation 65. 301.

[2]) Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chemie 23. 239.

[3]) Baumert, Gerichtl. Chemie 2. Aufl. S. 393.

[4]) Bach, Helwig, Liebigs Jahresber. 1873. 817; Cazeneuve u. Breteau, Compt. rend. 128. 889.

Es bestand also in bezug auf die bekannten Solanin-Farbenreaktionen kein Unterschied zwischen Palo-Natri-Solanin und Kartoffel-Solanin.

Die Löslichkeit war ebenfalls die gleiche, es löste sich in Alkohol, Äther, Chloroform, Phenol, unlöslich war es in Petroläther, Essigäther und Benzol. Auch erfolgte die Spaltung mit Salz- und Schwefelsäure in Solanidin und die Zuckerarten unter den gleichen Bedingungen. Das hierbei erhaltene salzsaure Solanidin war ebenfalls schwerer löslich als das schwefelsaure und verhielt sich in jeder Beziehung genau so wie das bei der Spaltung des Kartoffelsolanins erhaltene Solanidin. Sein Schmelzpunkt lag ebenfalls bei 207°.

Das erhaltene Solanin wurde nach sorgfältigem Trocknen der Elementaranalyse unterworfen.

Analyse.

0,1604 g der Substanz gaben 0,3594 g CO_2 und 0,1281 g H_2O
0,2102 g getrocknete Substanz gaben nach Dumas bei 18° C und 714 mm 2,9 ccm N.

Gefunden:		Berechnet für $C_{52}H_{91}NO_{18}$
I.	II.	
C = 61,1 %	—	C = 61,31 %
H = 8,94 %	—	H = 9,01 %
N = —	1,49 %	N = 1,38 %

Die gefundenen Werte befinden sich demnach in guter Übereinstimmung mit denen des aus Kartoffelkeimen hergestellten Solanins.

Aus diesen Befunden geht mit Sicherheit hervor, daß das Solanin von Palo Natri identisch ist mit dem aus Kartoffelkeimen.

Schluß und Zusammenfassung.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit lassen sich in folgende Sätze zusammenfassen.

1. Ein typischer Schmelzpunkt, wie er gewöhnlich für organische Stoffe als besonderes Kriterium angegeben wird, läßt sich für Solanin nicht feststellen. Ein wertvolles Charakteristikum ist die spezifische Drehung des Stoffes $[\alpha]_D^{20} - 42{,}16$.

2. Solanin enthält kein Kristallwasser.

3. Für Solanin ist folgende Formel anzunehmen: $C_{52}H_{91}NO_{18}$.

4. Es gelang ein kristallinisches salzsaures Salz des Solanins herzustellen.

Dagegen konnte das in der Literatur angegebene oxalsaure Salz nicht erhalten werden.

5. Die Spaltung des Solanins durch Säuren in Solanidin und Zucker läßt sich am besten durch 2 proz. Salzsäure ausführen.

6. Für Solanidin ist folgende empirische Formel anzunehmen: $C_{34}H_{57}NO_2$.

7. Die Fehlingsche Zuckerbestimmung wurde durch Einführung der elektrolytischen Bestimmung (Schnellmethode) des Kupfers vereinfacht.

8. Für Rhamnose, Galaktose und Glukose wie für Gemische davon wurden Tabellen ihres Reduktionsvermögens Fehlingscher Lösung gegenüber aufgestellt.

9. Es darf als feststehend angenommen werden, daß die Spaltung des Solanins durch Säuren im folgenden Sinne verläuft:

$$\underset{\text{Solanin}}{C_{52}H_{91}NO_{18}} + H_2O = \underset{\text{Solanidin}}{C_{34}H_{57}NO_2} + \underset{\text{Glukose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Galaktose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Rhamnose}}{C_6H_{12}O_5}$$

10. Weder eine Äthylierung noch eine Acetylierung des Solanins gelang, und die in der Literatur angegebene Diäthyl- und Hexaacetylverbindung muß daher gestrichen werden.

11. Durch die Einwirkung wasserentziehender Mittel auf Solanidin entsteht Solanicin nach folgender Umsetzungsgleichung:

$$C_{34}H_{57}NO_2 = C_{34}H_{55}NO + H_2O$$

nebenher entstehen durch Wasserabspaltung Zwischenprodukte.

12. Die Droge Palo Natri enthält als wesentlichen Bestandteil 0,04 % Solanin, und zwar ist dieses Solanin identisch mit dem aus Kartoffelkeimen.

Robert Noske Borna-Leipzig, Großbetrieb für Dissertationsdruck.

Lebenslauf.

Ich, Robert Wilhelm Hans Sieger, wurde am 10. Juni 1887 als Sohn des Kgl. Bezirksarztes Dr. Robert Sieger zu Bayreuth geboren. Meinen ersten Unterricht erhielt ich in der Volksschule zu Erlangen; dann besuchte ich das Progymnasium zu Öttingen a. Rieß, das ich im Juli 1904 absolvierte. Am 1. September 1904 trat ich als Lehrling in die Apotheke zu Lobenstein (Reuß j. L.) ein. Im September 1907 bestand ich in Gera die pharmazeutische Vorprüfung und war dann je ein halbes Jahr in der Lessing-Apotheke zu Fürth und in der Apotheke zu Schöntal a. Jagst tätig. Mit dem Wintersemester 1908/09 bezog ich die Universität München. Dort bestand ich im Wintersemester 1910/11 die pharmazeutische Staatsprüfung. Nach einjähriger Praxis in der Rathgebschen Apotheke zu Ellwangen a. Jagst entschloß ich mich im Wintersemester 1911/12 weiter zu studieren und bestand im März 1912 das anorganische, im Sommersemester 1912 das organische Verbandsexamen. Gleichzeitig bereitete ich mich für das Gymnasialabsolutorium vor, welchem ich mich am Theresiengymnasium München im Juli 1913 mit Erfolg unterzog. Noch im Dezember desselben Jahres legte ich die nahrungsmittelchemische Hauptprüfung ab. Seit dem Sommersemester 1912 war ich Hilfsassistent und seit 17. November 1913 Assistent am Kgl. Pharmazeutischen Institut. Das Kriegsjahr 1914 rief auch mich am 1. Oktober zu den Waffen. Am 19. Dezember kam ich an die Westfront. Vorher konnte ich noch vorstehende Arbeit einreichen. Nach 5 monatlichem Felddienst wurde ich schwer verwundet. Während meines Genesungsurlaubes unterzog ich mich am 26. Oktober 1915 der mündlichen Prüfung.